

## 액상 광촉매 졸의 밴드갭 에너지 측정 연구

윤초롱\*, Mohamad Qamar\*, 오효진\*, 황종선\*\*, 김선재\*  
세종대학교 나노공학과, 전남도립 남도대학 컴퓨터응용전기과

### A study on the Band Gap Energy Measurement of Liquid Phase Photocatalytic Sols

Cho-Rong Yoon\*, Mohamad Qamar\*, Hyo-Jin Oh\*, Jong-Seon Hwang\*\*, and Sun-Jae Kim\*  
Dept. of Nano Sci & Tech., Sejong Univ., Dept. of Electricity Applied Computer, Namdo Provincial College\*\*

#### Abstract

Titania sols or powders were are very promising materials for environment as photocatalyst. The band gap energy of  $TiO_2$  has been known to be 2.8 to 3.2 eV. But the measuring system of its band gap is usually depend on absorption properties. Thus, in this study, absorption properties of  $TiO_2$  sols prepared by hydrothermal process were researched with the effect of various particle sizes and concentrations. The mean particle size in  $TiO_2$  sols increased as 15 nm to 60 nm, absorption graph measured by UV-Vis spectrometer shows to move red-shift. When dilute solution added with  $2^n$  in  $TiO_2$ , the band gap energy increases as linear function.

Key Words :  $TiO_2$ , Band gap energy, Sol, Absorbance, UV-Vis spectrometer

#### 1. 서 론

환경에 대한 관심이 고조되면서 광촉매는 공기정화, 수질정화, 오염방지, 항균 등에 적용되어 여러 분야에 응용되고 있고, 이와 같은 성능을 이용한 각종 생활용품들이 상용화되어 판매되고 있다.[1] 이러한 광촉매 제품중 인체에 무해하고 화학적, 광학적으로 안정한  $TiO_2$ 는 최근 10여년간 가장 널리 연구되고 있는 물질이다. 결정학적으로  $TiO_2$ 는 산소원자의 결합방법에 따라 아나타제, 브룩카이트, 루틸상으로 구분할 수 있고 이들의 밴드갭 에너지는 2.8 ~ 3.2 eV로 알려져 있다.[2] 그러나 이러한 밴드갭 에너지를 활성화시키기 위해서 즉, 광촉매의 성능 부여를 위해서, 380 nm 이하의 파장을 갖는 광원이 요구된다.

최근  $TiO_2$ 의 광흡수도를 증가시키기 위해 전이금속 또는 귀금속 원소를  $TiO_2$  결정격자 내에 담지시키거나 음이온을 주입시켜 밴드갭 에너지를 낮춤으로서 가시광 흡수도를 증가시키기 위한 연구가 활발히 진행 중에 있다.[3,4]  $TiO_2$ 의 성능평가방법은 인위적인 오염원을 제조한 후 일정시간 광을

조사하여 분해율을 평가하는 방법과 Spectrometer를 이용하여 광흡수도를 평가하는 방법으로 크게 구분할 수 있다. 그러나 고상분말을 직접 사용하는 방법보다 액상에 분산하거나 졸상으로 사용하는  $TiO_2$ 의 경우 광흡수도 측정에 있어서 용매의 종류, 입자크기, 희석농도 등과 같은 실험적 조건에 따라 변화될 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 액상 광촉매 제품의 적절한 광활성 평가를 위한 통일되고 객관적인 광흡수도 측정 방법에 대한 연구를 위하여 액상 광촉매 졸의 희석농도에 따른 광흡수도를 측정하고 농도에 따른 밴드갭 에너지를 도출하고자 하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1. 실험방법

$TiO_2$  제조를 위해 본 연구팀이 발표하였던 수열합성법을 이용하여 시효온도 및 시효시간을 조절하는 방법으로 평균입자크기가 각각 15 nm, 35 nm, 65nm인 졸을 합성하였다.[5] 졸의 희석에 따른 흡광도를 평가하기 위하여 증류수를 초기 농도의

2배로 정량적으로 증가시켜 250 ~ 650nm파장영역의 광원이 장착된 UV-Vis spectrometer (Sinco 3000)를 이용하여 광흡수도를 입자크기별 및 희석농도별로 측정하였다. TiO<sub>2</sub> 졸의 흡수도 분석결과로부터 흡수계수 ( $\alpha$ )를 구해 밴드갭의 변화량을 계산하였고, 희석농도와와의 관계식을 도출하였다.

## 2.2. 밴드갭 에너지 구하기

용액중에 분산된 TiO<sub>2</sub> 입자가 흡수한 빛의 파장을 이용하여 밴드갭 에너지를 구하는 방법은 흡수계수( $\alpha$ )를 이용하는 방법과, 에너지와 파장의 관계를 이용하여 광흡수도로부터 다음과 같이 직접 계산하는 방법으로 구할 수 있다.

밴드갭 에너지를 구하기 위하여 측정한 광흡수도를 식 (1)과 (2)의 관계를 이용하여 에너지(E)와 흡수계수( $\alpha$ )와의 그래프로 나타낸다.

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad \dots (1)$$

여기서, T : transmittance

R : reflectance

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^m \quad \dots (2)$$

여기서, E<sub>A</sub> : optical bandgap energy

m=2[direct allowed transition]

m=1.5[direct forbidden transition]

v : 진동수

$$E_g = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \dots (3)$$

여기서, h : 플랑크 상수, 6.6260755×10<sup>-34</sup>J·s

c : 빛의 속도, 2.907925×10<sup>8</sup>m/s

에너지(E)와 흡수계수( $\alpha$ )와의 그래프에서 가장 기울기가 큰 지점의 접선을 구하여 그 접선의 x절편이 밴드갭 에너지가 된다. 에너지와 파장과의 관계를 이용하는 밴드갭 에너지 측정방법(식(3))을 이용하면 훨씬 간단한 방법으로 밴드갭 에너지를 구할 수 있다.

측정된 밴드갭 에너지의 변화량,  $\Delta E_g$ 와 희석농도와의 관계를 그래프로 나타내고,  $\Delta E_g=0$ 인 지점까지 외삽하여 분말 상태의 밴드갭 에너지와 입자농도에 따른 밴드갭 에너지의 변화를 결정할 수 있다.

## 3. 결과 및 고찰

시효온도와 시간을 변수로하여 각각 15 nm, 35 nm 그리고 60 nm로 합성된 TiO<sub>2</sub> 졸의 입자 크기 변화에 따른 광흡수도 변화 측정 결과를 그림 2에 나타내었다. 참고로 전구체 용액의 Ti<sup>4+</sup>의 몰농도는 모두 0.1 M 이었으며 합성된 졸을 건조하여 측정한 결정상은 모두 아나타세 상이었다.

Basic Theory of Absorption

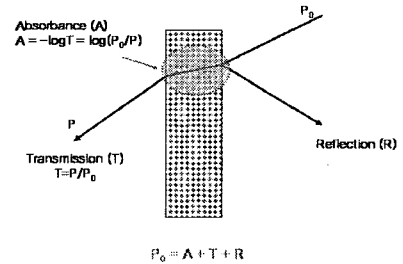


그림 1. 흡수이론의 도식화

Fig. 1. Scheme of absorption theory

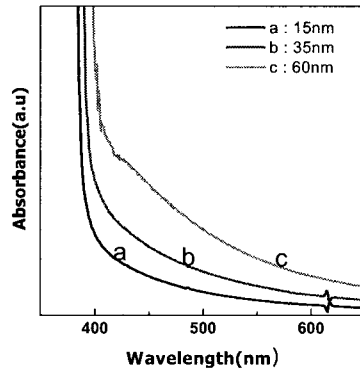


그림 2. 입자크기 변화에 따른 광흡수도 변화

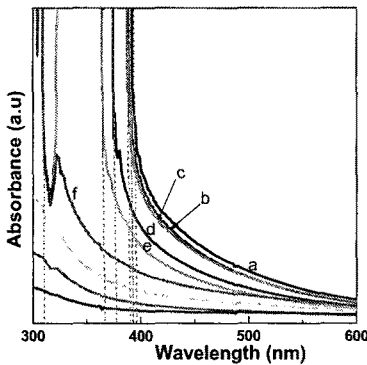
Fig. 2. UV-Vis absorption for different particle size of synthesized sols

그림 2에서 보는 바와 같이 입자크기가 증가함에 따라 광흡수도 그래프가 장파장 쪽으로 이동하고 있음을 알 수 있다. 이는 일정 농도의 용액 내에서도 입자 크기에 따라 광흡수도가 변할 수 있음을 보여준다.

UV-Vis spectrometer를 이용하여 수열합성법으로 제조한 0.1M의 TiO<sub>2</sub> sol에 대해 각 희석농도에 대

한 광흡수도로 측정결과를 그림 3에 나타내었다.

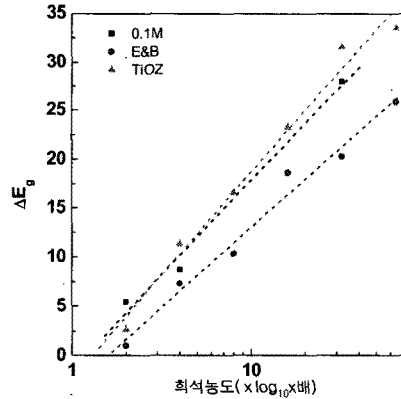
위 그림 3에서 보는 바와 같이 희석 농도가 증가할수록 광흡수도는 단파장(Blue Shift)으로 이동하는 것을 알 수 있다. 즉 물질의 고유 물리적 특성이 희석에 의해 쉽게 변화되고 있음을 확인하였다. 이러한 특성은 일반적인 레이저를 소스로 하는 spectrometer에서는 흔히 발생하는 현상으로서 용액 중에 입자의 개체수가 증가되면 레이저가 2차 산란을 일으켜 레이저의 경로가 길어지게 되고 따라서 입자사이즈가 비교적 크게 측정된다. 반대로 용액내에 입자의 개체수가 감소하면 레이저의 경로가 짧아져 입자크기가 작게 측정되는 결과를 갖는다. 그럼으로 레이저를 소스로하는 입도분석기의 경우 레이저 산란을 보정해주기 위하여 correlation factor와 같은 별도의 보정 프로그램을 통해 데이터의 신뢰성을 높이고 있지만 UV-Vis의 경우 이러한 입자의 개체수 변화에 따른 보정이 어렵다. 그림 3에 나타낸 것과 같이 광흡수도 곡선의 가장 기울기가 큰 지점의 접선을 구하여 측정된 파장을 밴드갭 에너지로 변환한 결과를 표에 나타내었다. 희



구분		기호					
		a	b	c	d	e	f
TiO <sub>2</sub>	희석배수	×0	×0.1	×0.3	×2	×4	×32
	E <sub>g</sub> (eV)	3.11	3.13	3.17	3.28	3.38	3.98

그림 3. TiO<sub>2</sub> 졸의 희석배수 변화에 따른 광흡수도 측정 결과.

Fig. 3. Absorbance results for TiO<sub>2</sub> sols with variation of dilute concentration.



졸	희석농도
0.1M TiO <sub>2</sub> 졸	희석농도=0.07×10 <sup>ΔE<sub>g</sub>/19.3</sup>
E&B 졸	희석농도=0.2×10 <sup>ΔE<sub>g</sub>/16.3</sup>
TiO <sub>2</sub> 졸	희석농도=0.1×10 <sup>ΔE<sub>g</sub>/21.1</sup>

그림 4. 밴드갭 에너지 변화량 ΔE<sub>g</sub>와 희석농도간 관계 그래프

Fig. 4. The relationship between variation of bandgap energy(ΔE<sub>g</sub>) and dilute concentration.

석배수가 증가함에 따라 밴드갭 에너지가 3.11 eV에서 점차 증가하여 3.98 eV로 변화되었으며 이러한 결과는 희석농도에 따라 입자의 물리적 성질이 변화된게 아니라 spectrometer의 보정을 의미할 뿐이다.

그림 3의 결과로부터 다음 그림 4의 그래프와 같이 졸을 2<sup>n</sup>배로 일정하게 희석하면 그에 따라 밴드갭 에너지의 변화량이 1차 함수적으로 변화되고 있음을 알 수 있다. 그러나 이와 같은 기울기는 모든 TiO<sub>2</sub> 졸에 적합하게 아니라 그래프에서 보는 바와 같이 현재 상용화되고 있는 (주)티오즈와 (주)이엔비에서 제조된 졸과 같이 선형적인 증가를 보이지만 기울기가 다르게 측정되고 있음을 알 수 있다. 참고로 본 실험에 사용된 (주)이엔비의 TiO<sub>2</sub> 졸은 용매가 수계인 반면 (주)티오즈의 졸은 메탄올이 용매이다. 따라서 희석에 사용된 각각의 용매가 증류수, 메탄올을 차이가 있는데 이 차이가 광흡수도에 영향을 주게 되어 광흡수도가 달라져

TiO<sub>2</sub> 입자와 희석 용액간의 결합이 변화되게 되어 TiO<sub>2</sub> 표면 특성에도 변화가 생겼을 것으로 판단된다.

밴드갭 에너지 변화량 비교 그래프에서 밴드갭 에너지 변화량과 희석농도와와의 관계식을 구하면 다음 표 3과 같은 결과를 얻을 수 있다.

위의 그림 4로부터 원래 졸의 농도를 알면 희석량에 따른 밴드갭 에너지의 변화를 예측할 수 있음을 관계식을 통하여 도출하였다.

#### 4. 결 론

수열합성법으로 제조한 TiO<sub>2</sub> 졸의 입자사이즈 변화 및 희석 농도 변화에 따른 광흡수도를 측정하였다. 물질의 고유한 물리적 성질의 하나인 밴드갭 에너지는 광흡수도를 변환하여 종종 사용되고 있으나 용액 중에 분산된 형태나 졸상의 물질일 경우 입자크기가 증가할수록, 농도가 감소할수록 광흡수도가 변화되어 측정되었다. 따라서 정확한 밴드갭 측정을 위해서는 광흡수도를 이용한 일반식을 적용하여야 할 것이다.

#### 참고 문헌

- [1] A. A. Khodja, T. Schili, J. F. Pilichowski, and P. Boule, *J. Photoch. Photobio. A*, **141** 231-39 (2001).
- [2] X. Bokhimi, A. Morales, M. Aguilar, J. A. Toledo-Antonia, and F. Pedraza, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **26** 1279-87 (2001).
- [3] D. S. Hwang, Y. I. Cho, N. H. Lee, H. G. Lee, D. H. Cho, S. J. Kim, *Key Engineering Materials*, 246-268 (2004)
- [4] S. Yin, H. Yamaki, Q. Zhang, M. Komatsu, J. Wang, Q. Tang, F. Saito and T.o Sato *Solid State Ionics*, **172** (1-4) 205-209 (2004).
- [5] S. J. Kim, N. H. Lee, K. Lee, and C. J. Choi, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42**(7) 461-468 (2005).